

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Patent number: JP9259422
Publication date: 1997-10-03
Inventor: MASAKI KOICHI; JINBO NOBORU
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- International: (IPC1-7): G11B5/708; C09D5/23
- european:
Application number: JP19960066669 19960322
Priority number(s): JP19960066669 19960322

Report a data error here

Abstract of JP9259422

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a magnetic recording medium with a single magnetic layer excellent in practical, characteristics such as running performance, durability and preservability and to obtain a magnetic recording medium with plural coating layers formed on the substrate. **SOLUTION:** This magnetic recording medium has a magnetic layer contg. iron-base ferromagnetic metal powder dispersed in a binder on the nonmagnetic substrate. The magnetic layer has 1,700-3,000Oe coercive force Hc and contains carbon black. The total amt. of water-soluble ions in the carbon black is 0-100ppm and that in the ferromagnetic metal powder is 0-200ppm. This medium may further have a nonmagnetic layer consisting essentially of nonmagnetic powder and a binder between the nonmagnetic substrate and the magnetic layer. The total amt. of water-soluble ions in carbon black contained in the nonmagnetic layer is 0-100ppm and that in the nonmagnetic powder is 0-400ppm.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 5 9 4 2 2

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 10 月 3 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G11B 5/708			G11B 5/708	
C09D 5/23	PQV		C09D 5/23	PQV

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 6 6 6 6 9

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 3 月 22 日

(71) 出願人 0 0 0 0 5 2 0 1

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

(72) 発明者 正木 幸一

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号

富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 神保 昇

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号

富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた単層磁性層を有する磁気記録媒体及び支持体上に複数の塗布層を形成させた磁気記録媒体の提供。

【解決手段】 ① 非磁性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末を結合剤中に分散した磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層が抗磁力 (Hc) が 1700 ~ 3000 Oe であり、かつ前記磁性層がカーボンブラックを含み、かつ該カーボンブラックの水溶性イオンの総和が 0 ~ 100 ppm であり、かつ該強磁性金属粉末の水溶性イオンの総和が 0 ~ 200 ppm である磁気記録媒体、

② 前記 ① 記載の磁気記録媒体において、非磁性支持体と前記磁性層の間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層を設け、該非磁性層に含まれるカーボンブラックの水溶性イオンの総和が 0 ~ 100 ppm であり、かつ該非磁性層に含まれる非磁性粉末の水溶性イオンの総和が、0 ~ 400 ppm である磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末を結合剤中に分散した磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層が抗磁力 (Hc) が 1700 ~ 3000 Oe であり、かつ前記磁性層がカーボンブラックを含み、かつ該カーボンブラックの水溶性イオンの総和が 0 ~ 100 ppm であり、かつ該強磁性金属粉末の水溶性イオンの総和が 0 ~ 200 ppm であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の磁気記録媒体において、非磁性支持体と前記磁性層の間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層を設け、該非磁性層に含まれるカーボンブラックの水溶性イオンの総和が 0 ~ 100 ppm であり、かつ該非磁性層に含まれる非磁性粉末の水溶性イオンの総和が、0 ~ 400 ppm であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記カーボンブラックの水溶性イオンが、カチオン (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺) とアニオン (F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、Br⁻、N₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻) であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 前記磁性層の乾燥後の厚みが 0.05 ~ 2.0 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 前記強磁性金属粉末の抗磁力 (Hc) が 1600 ~ 3000 Oe であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】 前記磁性層の中心線平均表面粗さ (Ra) が 3.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性粉末や結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し各種環境下で使用された時、走行性が安定した磁気記録媒体に関連する。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。

【0003】そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれてきた。

【0004】例えば、オーディオ、ビデオ用途にあっては、音質及び画質の向上を実現するデジタル記録方式の実用化、ハイビジョン TV に対応した録画方式の開発に対応するために、従来のシステムよりも一層、短波長信号の記録再生ができかつヘッドと媒体の相対速度が大きくなっても信頼性、耐久性が優れた磁気記録媒体が要求されるようになってきている。

【0005】またコンピューター用途も増大するデータ量を保存するために大容量のデジタル記録媒体が開発されることが望まれている。塗布型の磁気記録媒体の高密度記録化のために、従来より使用されていた磁性酸化鉄粉末に代わり、鉄又は鉄を主体とする合金磁性粉末を使用したり、磁性粉末の微細化等磁性体の改良及びその充填性と配向性を改良して磁性層の磁気特性を改良すること、強磁性粉末の分散性を向上させること、磁性層の表面性を高めること等の観点から種々の方法が検討され提案されてきた。

【0006】例えば、磁気特性を高めるために強磁性粉末に強磁性金属粉末や六方晶系フェライトを使用する方法が特開昭 58-122623 号公報、特開昭 61-74137 号公報、特公昭 62-49656 号公報、特公昭 60-50323 号公報、US 4629653 号、US 4666770 号、US 4543198 号等に開示されている。

【0007】また、強磁性粉末の分散性を高めるために、種々の界面活性剤 (例えば特開昭 52-156606 号公報、特開昭 53-15803 号公報、特開昭 53-116114 号公報等に開示されている。) を用いたり、種々の反応性のカップリング剤 (例えば、特開昭 49-59608 号公報、特開昭 56-58135 号公報、特公昭 62-28489 号公報等に開示されている。) を用いることが提案されている。

【0008】更に、磁性層の表面性を改良するために、塗布、乾燥後の磁性層の表面形成処理方法を改良する方法 (例えば、特公昭 60-44725 号公報に開示されている。) が提案されている。機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等が実現されるにつれて、磁気記録媒体が使用される環境は従来よりも拡大している。各種環境で使用および保管された時、通常の場合で使用する場合と同等の安定した走行性が必要である。可撓性非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層及び強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性層が該非磁性層の上層にある少なくとも 2 層以上の複数の層を設けた磁気記録媒体は、原理的に自己減磁が少なくかつ表面粗さが小さいのでスパーシングロスが少ない高性能な磁気記録媒体である。しかしながら、各層に使用される磁性体、カーボンブラック、フィラーが含有している水溶性イオンの総和がある量を超えると高温高湿条件で保存後走行させると摩擦係数が増加し、極端な場合は張り付き現象が発生し走行停

止する現象が認められた。さらに極端な場合、該水溶性イオンの塩や脂肪酸等が該水溶性イオンと反応した塩が析出し、スペーシングロスのため、磁気テープの再生出力が低下する。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた単層磁性層を有する磁気記録媒体及び非磁性支持体上に 2 層以上の塗布層を形成させた磁気記録媒体を提供することを目的としている。

【 0 0 1 0 】

【問題点を解決するための手段】本発明は、以下の構成からなる。

① 非磁性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末を結合剤中に分散した磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記磁性層が抗磁力 (Hc) が 1 7 0 0 ~ 3 0 0 0 Oe であり、かつ前記磁性層がカーボンブラックを含み、かつ該カーボンブラックの水溶性イオンの総和が 0 ~ 1 0 0 p p m であり、かつ該強磁性金属粉末の水溶性イオンの総和が 0 ~ 2 0 0 p p m であることを特徴とする磁気記録媒体。

② 前記 ① 記載の磁気記録媒体において、非磁性支持体と前記磁性層の間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層を設け、該非磁性層に含まれるカーボンブラックの水溶性イオンの総和が 0 ~ 1 0 0 p p m であり、かつ該非磁性層に含まれる非磁性粉末の水溶性イオンの総和が、0 ~ 4 0 0 p p m であることを特徴とする磁気記録媒体。

【 0 0 1 1 】本発明者らは、非磁性支持体上に単層の磁性層及び下層が非磁性層で上層が磁性層の重層の塗布層を形成させるとき磁性層に使用するカーボンブラック、強磁性金属粉末、下層に使用する非磁性粉末、及びカーボンブラックの水溶性イオンの総和に着目して組合わせを変化させ、走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた磁気記録媒体を製造することを鋭意研究した。その結果、磁性層、非磁性層に添加するカーボンブラックは種類により大幅に水溶性イオン量が異なることを見いだした。強磁性金属粉、下層に使用する非磁性粉末の水溶性イオンの総和を厳密に制御しても、使用するカーボンブラックの水溶性イオンの総和が多いと各層の水溶性イオンの総量が増加し、磁気記録媒体の走行性、耐久性、保存性等の実用特性の中で特に保存性に影響することを見いだした。ここで保存性は、磁気テープを 6 0 °C、9 0 % R H に 1 週間テープを保存しその前後の摩擦係数の変化から評価することができる。変化が小さい時、保存性が良好である。摩擦係数が大きく増加したり、はりつき現象を生じた場合は保存性が悪い。保存性が優れた単層および多層構造の磁気記録媒体を得るべく、水溶性イオンの総和に関し好ましい範囲を検討したところ、磁性

層に含まれるカーボンブラックの水溶性イオンの総和 (以下、Cmcとも記す) が 0 ~ 1 0 0 p p m であることが必要で、さらに磁性層に使用する強磁性金属粉末の水溶性イオンの総和 (以下、Cmmとも記す) が 0 ~ 2 0 0 p p m、非磁性層に含まれるカーボンブラックの水溶性イオンの総和 (以下、Cncとも記す) が 0 ~ 1 0 0 p p m、また非磁性層に含まれる非磁性粉末の水溶性イオンの総和 (以下、Cnとも記す。) が 0 ~ 4 0 0 p p m であることが好ましいことがわかった。

【 0 0 1 2 】本発明において、カーボンブラックの水溶性イオンの総和とは、カーボンブラック 5 g に蒸留水 5 0 m L を添加し 2 5 °C で 1 時間攪拌した抽出液を、イオンクロマトを使用し測定したカチオンの総重量とアニオンの総重量を加え、カーボンブラック重量 5 g で除した濃度 (p p m) であるが、現実的に指標となる好ましい測定成分としては、カチオン (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺) およびアニオン (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻) の組み合わせが挙げられる。また、強磁性金属粉末、非磁性粉末の各々の水溶性イオンの総和の定義についてもカーボンブラックを強磁性金属粉末、非磁性粉末等に代える以外は同じである。以下、非磁性無機質粉末の水溶性イオンの総和をCnnと記す。

【 0 0 1 3 】また、請求項 2 において、非磁性粉末とは、非磁性層に含有される非磁性無機質粉末、カーボンブラック等の各種非磁性粉末の全体を意味する。また、本願明細書では非磁性粉末の定義において、非磁性無機質粉末とカーボンブラックとは異なる範疇とする。また、請求項 2 記載において、磁性層を上層または上層磁性層と、非磁性層を下層または下層非磁性層ともいう。

【 0 0 1 4 】また、本発明の目的を達成させるためには非磁性層は実質的に非磁性であることが必要である。実質的に非磁性とは非磁性層の飽和磁束密度が 9 0 ガウス以下と磁性層の飽和磁束密度に対し無視できる程度に小さいことを示し、好ましくは飽和磁束密度をもたないことを示す。本発明において、Cmcは 0 ~ 1 0 0 p p m、好ましくは 0 ~ 6 0 p p m、更に好ましくは 0 ~ 3 0 p p m である。

【 0 0 1 5 】また、本発明における好ましい態様としては、Cncは好ましくは 0 ~ 1 0 0 p p m、更に好ましくは 0 ~ 6 0 p p m、特に好ましくは 0 ~ 3 0 p p m であり、Cmmは好ましくは 0 ~ 2 0 0 p p m、更に好ましくは 0 ~ 1 8 0 p p m であり、特に好ましくは 0 ~ 1 5 0 p p m であり、Cn は好ましくは 0 ~ 4 0 0 p p m、更に好ましくは 0 ~ 3 0 0 p p m、特に好ましくは 0 ~ 2 0 0 p p m である。また、Cnnは好ましくは 0 ~ 2 0 0 p p m、更に好ましくは 0 ~ 1 5 0 p p m、特に好ましくは 0 ~ 1 0 0 p p m である。

【 0 0 1 6 】本発明において、Cmc、Cnc、Cmm、およびCnn等の制御は、各々の材料、即ち、カーボンブラッ

ク、強磁性金属粉末および非磁性無機質粉末等を選定するか、製造するかしてそれを用いばよい。製造法としては、基本的には該水溶性イオンを構成する元素を含まないか、含有量の少ない原料を選択使用するか、製造過程における各反応系において混入する前記元素または水溶性イオンを洗浄等により適宜除去する工程を設けるか、あるいは前記元素あるいあ水溶性イオンが生成しないような反応系を採用すればよい。

【0017】カーボンブラックは、ゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等が知られている。カーボンブラックの比表面積は通常、 $5 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は通常、 $10 \sim 1500 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $20 \sim 500 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、平均粒子径は通常、 $5 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $15 \sim 100 \text{ nm}$ 、pHは通常、 $2 \sim 10$ 、好ましくは $4 \sim 9$ と多種類が生産され磁気テープにも添加されている。カーボンブラックは製造に使用される原料中の不純物、および生成後冷却の時に使用される水中の不純物により水溶性イオン量に変化する。水溶性イオン量が少ないカーボンブラックは、アセチレンブラック、導電性が優れた導電性カーボンブラック（ファーンズ法）であり、例えば電気化学製のHS100、FX35、キャボット社製VULCAN XC-72、BLACKPEARLS 800、ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックECDJ-500、ケッチェンブラックECDJ-600などが挙げられる。これらカーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、カーボンブラックを酸化処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。磁性層等に少量添加する粒子径が大きいカーボンブラックの場合は、通常のカーボンブラックを蒸留水、メタノール等で洗浄し不純物を除去したあと使用する事も水溶性イオンの総和を減少するとき効果がある。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は強磁性金属粉末に対する量は通常、 $0.1 \sim 30$ 重量%、好ましくは $1 \sim 10$ 重量%で用いる事が好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末（カーボンブラックも含む）に対し通常、 $3 \sim 20$ 重量%、好ましくは $5 \sim 25$ 重量%含有させることが好ましい。

【0018】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、カーボンブラックの他に帯電防止剤として他の導電性粒子を含有させることもできる。しかしながら最上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためにはできるだけ最上層への添加は少なくし、最上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。カーボンブラックは、媒体全体の表面電気抵抗を下げるという効果を奏する。

【0019】一般的にカーボンブラックは帯電防止剤と

してだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用される水溶性イオンの総和が少ないカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて（塗布層を複層構造にした場合、各層で）使い分けることはもちろん可能である。

【0020】本発明の磁性層中に使用されるFeを主体とする強磁性金属粉末の組成（Fe単体も含む）としては特に制限はないが、前記Cmmを満足するものが好ましい。本発明においては、高記録密度媒体に使用されるものが好ましく、NiまたはCoとの合金が好ましい。Coは σ sを大きくしかつ緻密で薄い酸化膜を形成することができるので特に好ましい。Coの含有量はFeに対し $5 \sim 40$ 原子%が好ましく、より好ましくは $10 \sim 35$ 原子%である。Coは一部を原料中にドーブし次に必要量を表面に被着し原料に添加し、還元により合金化することが知られている。。

【0021】本発明で使用できる上記の強磁性金属粉末には、所定の金属原子以外に重量比で20重量%以下の割合でAl、Si、S、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Sr、W、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Mn、Zn、Sr、B、Ca、Mgなどの原子を含んでもかまわない。これらの元素は出発原料の形状制御の他に、粒子間の焼結防止と還元の促進及び還元した強磁性金属粉の形状と粒子表面の凹凸制御に効果がある。

【0022】強磁性金属粉末の水溶性イオンの総和を減少させるためには、出発原料となるオキシ水酸化鉄の反応、水洗に蒸留水を使用し、生成物を充分水洗し、加熱脱水処理後、再び水中でスラリー化し水洗し不純物を除去する事が必要である。また反応、表面処理（焼結防止剤をつける）に使用アルカリ源としては、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリを使用するよりは、アンモニア、炭酸アンモニウムを使用する事が水溶性イオンの総和を減少させるので好ましい。また強磁性金属粉末表面に緻密な酸化膜を形成する事も水溶性イオンの総和を減少させる事に有効で、強磁性金属の組成としてFe-Co合金系が好ましく、焼結防止剤はAl、Al-Y系、Al-希土類系が好ましい。また酸化物を金属に還元した後、水素雰囲気中で温度を充分低下し、窒素ガスに切り換えることが好ましい。というのは還元後温度を充分低下せずに水素から窒素ガスに置換すると、金属及び焼結防止剤が触媒となり水素と窒素を反応させアンモニアを生成し、水溶性イオンを増加させる原因となるからである。

【0023】よく知られているように強磁性金属粉末は徐酸化処理により、化学的に安定にするためにその粒子表面に酸化被膜を形成せしめられる。また、強磁性金属

粉末は少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。徐酸化の時に使用するガス中に炭酸ガスが含まれていると、強磁性金属粉末表面の塩基性点に吸着し、水溶性イオンを増加させるので炭酸ガスが含まれないことが好ましい。

【0024】また、本発明に使用される強磁性金属粉末としては、鉄イオン（ベンゾヒドロキサム酸エタノール溶液中で強磁性金属粉末から溶出した鉄イオンがベンゾヒドロキサム酸と鉄錯体を形成する。比色方法で鉄イオン量を定量する）が強磁性金属粉末重量に対し0~10 ppm、より好ましくは0~8 ppmであることが好ましい。

【0025】磁性層の表面粗さを小さくするために、強磁性金属粉末の長軸長が0.04~0.15 μm 、より好ましくは0.05~0.12 μm 、針状比が4~10であってより好ましくは5~8であることが望ましい。本発明において、磁性層の中心線表面粗さ(Ra)は、好ましくは3.5 nm以下、更に好ましくは0~3.0 nm、特に好ましくは1.5~2.8 nmである。

【0026】本発明の強磁性金属粉末の飽和磁化は125 emu/g以上が好ましく、さらに好ましくは130 emu/g~160 emu/gである。還元直後に特開昭61-52327号公報、特開平7-94310号公報に記載の化合物や各種置換基をもつカップリング剤で処理した後、徐酸化することも強磁性金属粉末の飽和磁化を高めることができるので有効である。強磁性金属粉末の抗磁力は1600~30000e(エルステッド)が好ましく、更に好ましくは1800~28000e、特に好ましくは1200~26000eである。

【0027】また、強磁性金属粉末の比表面積(SSA)は、好ましくは40~70 m^2/g 、更に好ましくは45~60 m^2/g である。強磁性金属粉末を含む磁性層の他、所望により設けることのできる、例えば、下層磁性層等に使用される強磁性粉末としては、 FeO_x 、Co含有 FeO_x ($x=1.33\sim1.50$)、変性バリウムフェライト等のフェライト系強磁性粉末等が挙げられる。

【0028】また、強磁性粉末には後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤、表面修飾剤などで分散前にあらかじめ処理を行うこともできる。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭48-39639号公報、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号、特公昭

61-18259号公報、特開昭59-20402号公報、特開昭63-42025号公報、特開平1-189025号公報、特開平3-263615号公報などに記載されている。

【0029】強磁性粉末の含水率は0.01~2重量%とするのが望ましい。後述する結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するの望ましい。

【0030】強磁性粉末が強磁性金属粉末である場合は、タップ密度は0.2~0.8 g/ccが望ましい。0.8 g/cc以上であると磁性体を徐酸化するときに均一に徐酸化されないので強磁性金属粉末を安全にハンドリングのすることが困難であったり、得られたテープの磁化が経時で減少する。0.2 cc/g以下では分散が不十分になりやすい。

【0031】次に非磁性層に含まれる非磁性粉末の主体となり得る無機質非磁性粉末について説明する。塗布層を複層とした場合、下層は表面粗さが小さいことが重要な要件であるので、使用する非磁性無機質粉末は必然的に微細粒子を使用する。非磁性無機質粉末は微細になるに従い表面の触媒活性が増加すると懸念されるのでその対策として、例えば酸化チタンの微粒子は光触媒作用を低減させるために、Al、Fe等3価のイオンを固溶させ、さらにアルミナ、シリカ・アルミナ等で表面処理することが知られている。また針状 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ をAl化合物、Al-Si化合物、Al-P化合物、Al-Ti化合物、Al-Ni化合物、Al-Zn化合物で表面処理することが特開平6-60362号公報に提案されている。これら表面処理の後にイオン交換させたり、イオン交換後蒸留水で充分洗浄する事で水溶性イオンの総和を減少させることができる。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を使用する時は、 FeOOH 反応や表面処理の時に使用するアルカリ源として、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリを使用するよりは、アンモニア、炭酸アンモニウムを使用する事が水溶性イオンの総和を減少させるので好ましい。

【0032】また走行性の観点からは、磁気テープ表面に遊離した潤滑剤を制御した量を存在させる必要があることが知られている。保存性を良化するためには、pHや脂肪酸吸着量が高い方が有利であるが、pHや脂肪酸吸着量が高すぎると脂肪酸の遊離量が減少するので摩擦係数が高くなり走行性が劣化する。摩擦係数を制御するために脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物で分散前に処理し、遊離の脂肪酸を増加させると、摩擦係数が小さくなりかつ保存性も良好である。脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物としては、有機リン酸化合物、有機フッ素化合物、有機スルホン酸化合物、有機ヒドロキサム酸化合物などが好適である。

【0033】これら非磁性無機質粉末の粒子サイズは0.01~2 μm が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なるものを組み合わせたり、単独の非磁性無機質

粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。使用する結合剤樹脂との相互作用を大きくし分散性を改良するために、使用する非磁性無機質粉末が表面処理されていてもよい。表面処理物としては、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナなどの無機物による処理でも、カップリング剤による処理でもよい。タップ密度は0.3~1.5 g/cc、含水率は0.2~5重量%、比表面積は5~100 m²/g が好ましい。前記非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでも良い。また、本発明で使用する非磁性無機質粉末の素材としては、特に制限はなく前記したTiO₂、α-Fe₂O₃、その他、従来公知のものが挙げられる。

【0034】本発明の磁気記録媒体における磁性層を含む塗布層の結合剤樹脂は、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1000~20000、好ましくは10000~100000、重合度が約50~1000程度のものである。このような結合剤樹脂のとしては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0035】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0036】前記の結合剤樹脂に、より優れた強磁性粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには必要に応じ、COOM、SO₃M、OSO₃M、P=O(OM)、O-P=O(OM)、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR₂、N⁺R₂、(Rは炭化水素基)、エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は10⁻¹~10⁻⁴ mol/gであり、好ましくは10⁻¹~10⁻⁴ mol/gである。

【0037】本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤樹脂は、強磁性粉末に対し、5~50重量%の範囲、好ましくは10~30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~100重量%、ポリウレタン樹脂合を用いる場合は2~50重量%、ポリイソシ

アネートは2~100重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0038】また、磁性層の強磁性粉末の充填度は、使用した強磁性粉末の最大飽和磁化量σ_s及び最大磁束密度B_mから計算でき(B_m/4πσ_s)となり、本発明においてはその値は、望ましくは1.7 g/cc以上であり、更に望ましくは1.9 g/cc以上、最も好ましくは2.1 g/cc以上である。

【0039】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50~100℃、破断伸びが100~2000%、破断応力は0.05~10 kg/cm²、降伏点は0.05~10 kg/cm²が好ましい。

【0040】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMRミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せでもちいることができる。

【0041】本発明の磁気記録媒体の磁性層等の塗布層中には、通常、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、防微剤などを始めとする種々の機能を有する素材をその目的に応じて含有させる。

【0042】本発明に使用する潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1~5個)、ジアルコキシポリシロキサン(アルコキシは炭素数1~4個)、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン(アルキルは炭素数1~5個、アルコキシは炭素数1~4個)、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1~5個)などのシリコンオイル; グラファイト等の導電性微粉末; 二硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの無機粉末; ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末; α-オレフィン重合体; 常温で固体の飽和脂肪酸(炭素数10から22); 常温で液状の不飽和脂肪族炭

化水素 (n-オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約 20) ; 炭素数 12 ~ 20 個の一価基性脂肪酸と炭素数 3 ~ 12 個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0043】上記の中でも飽和脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、両者を併用することがより好ましい。脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、s-ブチルアルコール等の系モノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪酸カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0044】脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、s-ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でアシル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレエート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0045】さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐/直鎖、シス/トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。これらの潤滑剤は結合剤 100 重量部に対して 0.2 ~ 20 重量部の範囲で添加される。

【0046】潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、二硫化タングステン等である。

【0047】本発明の磁性層等に用いられる研磨剤としては、一般に使用される材料で α 、 γ アルミナ、溶融ア

ルミナ、単結晶アルミナ、コランダム、人造コランダム、炭化珪素、酸化クロム (Cr_2O_3)、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、ザクロ石、エメリー (主成分: コランダムと磁鉄鉱)、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、等が使用される。これらの研磨剤はモース硬度が 6 以上である。具体的な例としては住友化学社製、AKP-10、AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-80、AKP-100、AKP-1520、AKP-1500、HIT-50、HIT60A、HIT70、HIT80、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業社製UB40B、不二見研磨剤社製WA8000、WA10000、戸田工業社製TF100、TF140、TF180などが上げられる。平均粒子径が 0.05 ~ 3 μm の大きさのものが効果があり、好ましくは 0.05 ~ 1.0 μm である。水溶性イオンの総和の観点からは、有機アルミニウムの加水分解で作成した水酸化アルミニウムを焼成した高純度アルミナが特に好ましい。

【0048】これら研磨剤の合計量は強磁性粉末 100 重量部に対して 1 ~ 20 重量部、望ましくは 1 ~ 15 重量部の範囲で添加される。1 重量部より少ないと十分な耐久性が得られず、20 重量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する。これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0049】本発明においては、磁性層における研磨剤の水溶性イオンの総和は、カーボンブラックと同様の定義で、0 ~ 100 ppm が好ましく、更に好ましくは 0 ~ 50 ppm の範囲である。

【0050】非磁性支持体上に 2 層以上の塗布層を形成させることが高記録密度の磁気記録媒体を製造するうえで有効であり、同時塗布方式は超薄層の磁性層を作り出すことができるので特に優れている。その同時塗布方式としてウェット・オン・ウェット方式の具体的な方法としては、

【0051】(1) 磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平 1-46186 号公報、特開昭 60-238179 合公報及び特開平 2-265672 号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、

【0052】(2) 特開昭 63-88080 号公報、特開平 2-17971 号公報及び特開平 2-265672 号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、

【0053】(3) 特開平 2-174965 号公報に開示

10

20

30

40

50

されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0054】ウェット・オン・ウェット方式で塗布する場合、磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液の流動特性はできるだけ近い方が、塗布された磁性層と非磁性層の界面の乱れがなく厚さが均一な厚み変動の少ない磁性層を得ることができる。塗布液の流動特性は、塗布液中の粉末粒子と結合剤樹脂の組み合わせに強く依存するので、特に、非磁性層に使用する非磁性粉末の選択に留意する必要がある。

【0055】本磁気記録媒体の非磁性支持体は、通常、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、望ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、塗布層が複層の場合、非磁性層としては、通常、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、上層磁性層としては好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、磁性層単層の場合は、好ましくは $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を目的に応じて形成することができる。例えば、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚みは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。これらの中間層、バックコート層は公知のものが使用できる。円盤状磁気記録媒体の場合、片面もしくは両面に上記層構成を設けることができる。

【0056】本発明で使用される非磁性支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。非磁性支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、およびアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0057】本発明の目的を有効に達成するには、非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ R_a (カットオフ値 0.25 mm) で $0.03 \mu\text{m}$ 以下、望ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以下である。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけでなく、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、 Ca 、 Si 、 Ti などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走

行方向の $F-5$ 値は好ましくは $5 \sim 50 \text{ Kg/mm}^2$ 、ウェブ幅方向の $F-5$ 値は好ましくは $3 \sim 30 \text{ Kg/mm}^2$ であり、ウェブ長手方向の $F-5$ 値がウェブ幅方向の $F-5$ 値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0058】また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の 100°C 30 分での熱収縮率は好ましくは 3 % 以下、さらに望ましくは 1.5 % 以下、 80°C 30 分での熱収縮率は好ましくは 1 % 以下、さらに望ましくは 0.5 % 以下である。破断強度は両方向とも $5 \sim 100 \text{ Kg/mm}^2$ 、弾性率は $100 \sim 2000 \text{ Kg/mm}^2$ が望ましい。

【0059】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも 100 % 純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は 30 % 以下が好ましく、さらに好ましくは 10 % 以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば各層でその種類、量を変えてもかまわない。下層に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、下層に表面張力の高い溶媒 (シクロヘキサノン、ジオキサンなど) を用い塗布の安定性をあげる、上層に溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0060】本発明の磁気記録媒体は、前記強磁性粉末と結合剤樹脂、及び必要ならば他の添加剤と共に有機溶媒を用いて混練分散し、磁性塗料を非磁性支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。

【0061】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ 2 段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などす

すべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0062】磁性塗料の混練分散に当たっては各種の混練機が使用される。例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、ゼグバリ (S z e g v a r i)、アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いることができる。

【0063】非磁性塗料も磁性塗料に準じて調製される。

【0064】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術のの一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより磁気記録媒体の高いBrを得ることが好ましい。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および磁性体100重量部に対し15～500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開昭64-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933に示されるような同時重層塗布方式をもちいることによりより効率的に生産することが出来る。

【0065】本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0066】空隙率は下層、上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5容量%以上であれば小さく

(磁性層の組成物)

強磁性金属粉末 (表1に示すメタル1～3)	100部
結合剤樹脂	
塩化ビニル共重合体	12部
(-SO ₃ Na基を1×10 ⁻⁴ eq/g含有、重合度 300)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI	
=0.9/2.6/1、-SO ₃ Na基1×10 ⁻⁴ eq/g含有)	
α-アルミナ (平均粒子径0.13μm、水溶性イオンは表1)	10.0部
カーボンブラック (平均粒子サイズ 50nm、表1の1、3)	1.0部
ブチルステアレート	1.5部
ステアリン酸	1部

てもかまわない。

【0067】本発明の多層構造の磁気記録媒体は下層と上層を有するが、目的に応じ下層と上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、上層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0068】このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の強磁性粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録媒体を製造する。

【0069】磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100～2000Kg/mm²、破断強度は望ましくは1～30Kg/cm²、磁気記録媒体の弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100～1500Kg/mm²、残留のびは望ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0070】本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途、コンピュータ用途などのテープであってもデータ記録用途のフロッピーディスクや磁気ディスクであってもよいが、ドロップ・アウトの発生による信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。上層の厚さを0.5μm以下とすることにより、特に電磁変換特性が高く、オーバーライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

【0071】本発明の新規な特長を以下の実施例で具体的に説明する。

【0072】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、「部」は「重量部」を示す。

【実施例1】実施例1-1～2、比較例1-1～3

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (混練用) 1 3 0 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (分散用) 1 7 0 部

上記の強磁性金属粉末、 α アルミナ、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した後、上記の残りの組成物を添加混合し、サンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを磁性層塗布液には 4 部を加え、 $1 \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、磁性塗布液を調製した。

【0073】得られた磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが $2.0 \mu\text{m}$ となるように厚さ $10 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布した。磁性層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石 (表面磁束 5000 ガウス (G)) を通過させた後ソレノイド磁石 (磁束密度 5000 ガウス) 中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される 7 段カレンダーでロール温度を 90°C にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを 8mm 幅にスリットして 8mm ビデオテープのサンプルを作成した。得られた磁気テープの表面粗さ、摩擦係数、 60°C 90% RH に 7 日保存後に測定した摩擦係数とドラムテスターを使用し信号を記録し保存前に測定した $1/2\text{Tb}$ ($\lambda=0.5 \mu\text{m}$) の出力と、信号を記録し 60°C 90% RH に 7

表 1 使用した粉体の水溶性イオン測定結果 (単位: ppm)

粉体種類	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	P ³⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	総和	備考*
カーボンブラック 1	1	2.1	0.8	0.5	0	0	1.3	0	0	0.6	0	0	6.3	アセチンブラック, d=50nm
カーボンブラック 2	7.5	4	2	0.8	0.8	0	3.5	0	0	0.5	0	1.4	20.5	導電性アセチンブラック, d=20nm
カーボンブラック 3	187	10	122	7	22.5	2.6	6.8	0.2	0.9	2.2	0	556	917.2	アセチンブラック, d=50nm
カーボンブラック 4	42	12	5	1.5	0	2	4	0.5	0	2	0	45	114	アセチンブラック, d=20nm
メタル 1	11	5.4	0.8	56	37.5	0.7	2	0.8	0	7.3	0	0.4	121.9	Hc=22500e, $\sigma_s=135\text{emu/g}$ SSA=53m ² /g
メタル 2	120	7	1	37	12	0.7	2.6	1.2	0	4	0	4.5	190	Hc=16500e, $\sigma_s=125\text{emu/g}$ SSA=57m ² /g
メタル 3	232	22	1.6	0.8	29	0.4	7.3	2.3	0	1.2	0	47.1	343.7	Hc=16300e, $\sigma_s=130\text{emu/g}$ SSA=58m ² /g
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1	27	1.2	2.7	3.7	26	16	39	0	0	5.7	0	2.7	124	針状, l=0.15 μm , pH=6.5
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2	241	3.5	11.3	0	0	0.2	21	0	0	0	94.5	8.3	379.8	針状, l=0.15 μm , pH=8.5
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 3	230	4	15	3	10	0.2	20	0	0	3	128	45	458.2	針状, l=0.15 μm , pH=5.8 水洗条件変更
TiO ₂	49	4.5	7	15.8	23	67	3.5	0	0	0.5	0	3.8	174.1	球状, d=30nm
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	3	8	4	0.3	0.9	0	19.5	0	0	0	0	0	35.7	高純度アルミナ研磨剤 d=0.13 μm

* d=平均粒子径、l=平均長軸長

【0078】表 1 の各種粉体の水溶性イオンの総和は、本文記載の方法により求めた。また、水溶性イオンの各成分の濃度 (ppm) も記載した。

日保存後に測定した $1/2\text{Tb}$ の出力を表 2 に示す。電磁変換特性の基準には実施例 1 を使用した。

【0074】中心線表面粗さ (Ra) は、WYKO 社 (US アリゾナ州) 製の光干渉 3 次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し $250 \mu\text{m}$ 角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正を JIS-B601 に従って実施し、中心面平均粗さ Ra を表面粗さの値とした。摩擦係数は、得られたテープとステンレスボールを 50g の張力 (T1) で巻きつけ角 180° 度で接触させて、テープを 3.3cm/s の速度で走行させるのに必要な張力 (T2) を測定した。これらの測定値を使用し、次の計算式で摩擦係数を求めた。

$$\mu = 1 / \pi \cdot \ln (T2 / T1)$$

磁気特性は、振動試料型磁力計 (東英工業製) を使用し、印加磁界 5KOe で測定した。SQ は角形比を示す。保存前 μ 値と保存後 μ 値の差の絶対値が保存前 μ 値の 3 割未満であることが実用上好ましい。

【0076】また、保存前出力と保存後出力の差は、 0.5dB 以下であることが実用上好ましい。

【0077】

【表 1】

【0079】

【表 2】

表 2

	使用 メタル	使用 CB	R a (nm)	保存前 μ 値	保存後 μ 値	保存前出力 (dB)	保存後出力 (dB)	H c (Oe)	B m (G)	S Q
実1-1	1	1	3.0	0.25	0.27	0.0	0.0	2430	3600	0.85
実1-2	2	1	3.5	0.24	0.27	-3.0	-3.1	1755	3200	0.87
比1-1	3	1	3.5	0.25	0.37	-2.8	-3.9	1675	3250	0.86
比1-2	1	3	3.3	0.24	0.35	-0.4	-1.8	2420	3550	0.84
比1-3	2	3	3.7	0.23	0.38	-4.0	-5.4	1740	3210	0.86

【0080】表中、実は実施例、比は比較例を示し、C [実施例2] 実施例2-1~2、比較例2-1~6
Bはカーボンブラックを示す(以下同様)。

(磁性層の組合物)

強磁性金属粉末(表1に示すメタル1~3) 100部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体 13部

(-SO₃Na基を 1×10^{-4} eq/g含有、重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂 5部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1、-SO₃Na基 1×10^{-4} eq/g含有)

α -アルミナ(平均粒子径0.13 μ m、水溶性イオンは表1) 4.0部

カーボンブラック(平均粒子径50nm、表1の1及び3) 1.0部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 2部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤(混練用) 130部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤(分散用) 170部

(下層用非磁性層の組成物)

球状の酸化チタン(平均粒子径30nm、水溶性イオン量は表1) 100部

カーボンブラック(平均粒子径20nm、表1に示す2、4) 20部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体 13部

(-SO₃Na基を 1×10^{-4} eq/g含有 重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂 7部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1、-SO₃Na基: 1×10^{-4} eq/g含有)

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 2.5部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤(混練用) 130部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤(分散用) 170部

強磁性金属粉末、 α -アルミナ、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した後、上記の残りの磁性層用組成物を添加混合しサンドグラインダーで分散した。球状の酸化チタン、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した後、残りの下層用非磁性層組成物を添加混合しサンドグラインダーを使用して分散した。得られた

分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には5部、磁性層塗布液には6部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調製した。

【0081】得られた下層非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが1.8 μ mとなるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、

その上に磁性層の厚みが $0.15 \mu\text{m}$ となるように厚さ $7 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石（表面磁束 5000 ガウス）を通過させた後ソレノイド磁石（磁束密度 5000 ガウス）中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成

される 7 段カレンダーでロール温度を 90°C にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを 8mm 幅にスリットして 8mm ビデオテープのサンプルを作成した。実施例 1 と同様の評価を実施した。

【0082】

【表 3】

	上層 メタル	上層 CB	下層 CB	Ra (nm)	保存前 μ 値	保存後 μ 値	保存前 出力(dB)	保存後 出力(dB)	Hc (Oe)	Bm (G)	SQ
実2-1	1	1	2	2.4	0.25	0.28	1.3	1.3	2440	3880	0.87
比2-1	1	1	4	2.5	0.25	0.45	1.2	0.1	2420	3900	0.86
比2-2	1	3	2	2.5	0.26	0.39	1.2	0.6	2430	3860	0.87
比2-3	1	3	4	2.4	0.25	0.55	1.3	-0.5	2420	3850	0.88
実2-2	2	1	2	2.7	0.24	0.25	-1.5	-1.5	1755	3550	0.86
比2-4	2	3	2	2.8	0.25	0.32	-1.6	-2.7	1750	3480	0.86
比2-5	2	3	4	2.8	0.25	張付き	-1.5	-3.5	1760	3470	0.86
比2-6	3	1	2	2.8	0.26	張付き	-1.8	-4.3	1720	3630	0.86

【0083】 【実施例 3】

実施例 3-1~2、比較例 3-1~9

(磁性層の組性物)

強磁性合金粉末 (表 1 に示すメタル 1)

100 部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13 部

(-SO₂Na 基を $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 含有、重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

5 部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1、-SO₂Na 基 $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 含有) α -アルミナ (平均粒子径 $0.13 \mu\text{m}$ 、水溶性イオンは表 1)

4.0 部

カーボンブラック (平均粒子サイズ 50nm 、表 1 の 1~2)

1.0 部

ブチルステアレート

1 部

ステアリン酸

2 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 (混練用)

130 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 (分散用)

170 部

(下層用非磁性層の組成物)

針状の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (平均粒子長 $0.15 \mu\text{m}$ 、表 1 に示す 1、2、3)

100 部

カーボンブラック (平均粒子径 20nm 、表 1 に示す 2、4)

20 部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

11 部

(-SO₂Na 基を $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 含有、重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

6 部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1、-SO₂Na 基: $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 含有)

ブチルステアレート

ステアリン酸

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (混練用)

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (分散用)

1 部

2 . 5 部

1 3 0 部

1 7 0 部

強磁性金属粉末、 α アルミナ、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した後、上記の残りの磁性層用組成物を添加混合しサンドグラインダーで分散した。針状の α Fe_2O_3 、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した後、残りの下層用非磁性層組成物を添加混合しサンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には 5 部、磁性層塗布液には 6 部を加え、 $1\ \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調製した。

【0084】得られた下層非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが $1.8\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが $0.15\ \mu\text{m}$ となるように厚さ

表 4

	上層 CB	下層 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	下層 CB	Cn (ppm)	Ra (nm)	保存前 μ 値	保存後 μ 値	保存前 出力 (dB)	保存後 出力 (dB)	Hc (Oe)	Bm (G)	SQ
実3-1	1	1	2	144.5	2.1	0.24	0.26	1.7	1.8	2425	3970	0.87
比3-1	1	1	4	238	2.1	0.25	0.43	1.7	0.3	2435	3930	0.86
実3-2	1	2	2	400.3	2.0	0.26	0.29	1.8	1.8	2420	3950	0.88
比3-2	1	2	4	493.8	2.1	0.25	0.55	1.6	0.0	2440	3965	0.87
比3-3	1	3	2	478.7	2.2	0.23	0.60	1.6	-0.3	2430	3980	0.86
比3-4	1	3	4	572.2	2.2	0.23	張付き	1.6	-0.7	2425	3975	0.86
比3-5	2	1	3	1041.2	2.1	0.24	0.35	1.7	0.4	2435	3965	0.88
比3-6	2	1	4	238	2.1	0.25	0.50	1.7	0.1	2425	3970	0.87
比3-7	2	2	3	1297.0	2.0	0.26	0.61	1.8	-0.5	2435	3980	0.86
比3-8	2	2	4	493.8	2.1	0.25	張付き	1.7	-1.3	2440	3955	0.87
比3-9	2	3	2	478.7	2.2	0.23	張付き	1.6	-2.0	2430	3970	0.86

【0086】実施例 1、2 より平均粒子サイズが同じであっても、使用したカーボンブラックが含有する水溶性イオンの総和が多いと 60°C で 90% に 7 日間保存した前後の摩擦係数上昇し層構成が不安定になる。また出力を比較しても、実施例はほとんど変化がない。一方水溶性イオンの総和が多いカーボンブラックを使用した比較例は出力が低下した。出力が低下したサンプルを A F M 観察すると突起物が発生していた。保存テスト中に生成した突起物がスペーシングロスを引き起こし出力が低下し

$7\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石 (表面磁束 5000 ガウス) を通過させた後ソレノイド磁石 (磁束密度 5000 ガウス) 中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される 7 段カレンダーでロール温度を 90°C にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを 8mm 幅にスリットして 8mm ビデオテープのサンプルを作成した。実施例 1 と同様の評価を実施した。

【0085】

【表 4】

たと考えられる。

【0087】実施例 3 では、下層に使用する非磁性無機質粉末の水溶性イオンの総和に着目した。実施例 2 - 1、比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 を合わせて考察すると下層に使用するカーボンブラックの水溶性イオンの総和 Cnc と非磁性無機質粉末の水溶性イオンの総和 Cnn を加えた総量 Cn が、保存後の摩擦係数の変化や、出力低下量と関係するような結果であった。この意味で下層に使用する材料は、非磁性無機質粉末だけでなくカーボンブラック

中の水溶性不純物に着目する必要があることが分かる。